Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 35, 3. 2024.(51-68)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

The Effect of adding Zirconium Carbide and Graphene Nanosheets on The Microstructure and Mechanical Properties of ZrB_2 Base Composite

Research Article

Milad kheyrolahzadeh[1], Zohra Balak[2], Mehdi Azizieh[3], Mehdi Shahedi Asl[4]

DOI: 10.22067/jmme.2024.86458.1141

1- Introduction

Carbides of Group IV-VI transition metals have very high melting points (3000-4000 °C) and are rated as refractory carbides. Zirconium diboride (ZrB_2) is one of the most stable borides that has a hexagonal structure and is made of two-dimensional networks of atoms and includes B-B, Zr-Zr and Zr-B bonds. In recent years, densification of ZrB_2 without reducing the desired mechanical properties has been very much considered. This research is designed to investigate the effect of the addition of ZrC on the microstructure and mechanical properties of ZrB_2 composites reinforced with graphene nanosheets (gnp). For this purpose, three composites were separated by spark plasma sintering (SPS) at a temperature of 1900°c for 7 minutes and a pressure of 40 MPa. The sintering behavior, microstructure and mechanical properties of the resulting composite were also evaluated.

2- Experimental procedure

In this research, Zirconium Diboride (with size <10 micrometers, northwest institute for non-ferrous, metal research, china), Zirconium Carbide (with size <20 micrometers, alfa company) and Graphene (with diameter <4-12 µm thickness: 2–18 nm, research grade Graphene nanoplatelets powder, usa, was used as raw materials.

According to the test design, ZrB_2 and ZrC powders were mixed together in the presence of ethanol for two hours at a speed of 200 rpm. To prevent the accumulation of graphene particles, they are dispersed separately in a solution of about 70 cc of ethanol for 20 minutes by ultrasonic method. Then the powders obtained from the grinding process are placed in a mortar at a temperature of 110°C for 24 hours. Sintering was done with plasma spark using the device at a temperature of 1900 °C.

Bulk density and theoretical density of sintered samples were determined by Archimedes method and mixing law, respectively. X-ray diffraction method (XRD: philips, pw 1730) with monochromatic cu-kα radiation in the 2θ range of 10◦-80◦ was used to determine the phase composition of the powders. FESEM, (vega\tescan) equipped with eds detector (oxford instruments) was used to evaluate the microstructure and elemental distribution. Three-point bending test machine (santam stm-20, iran) was used to measure the mechanical properties. Vickers hardness was measured using akashi-mvk-h21 macro hardness tester (japan) with an applied load of 30 kg and a dwell time of 5 seconds.

3- Results and discussion

In figure 1, the stratified FESEM image of $ZrB_{2\text{-}G}$ composite containing different ZrC functionalities (0, 10, 20 and 30% by volume) is presented. The gray background belongs to the ZrB_2 phase and the black areas belong to pores and graphene and the light gray color belongs to ZrC.

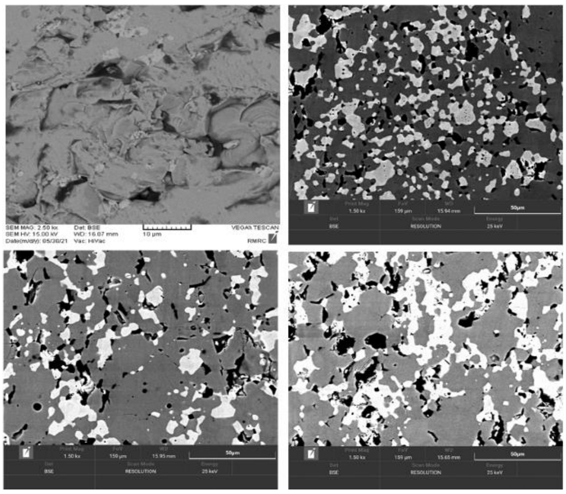


Figure 1, FESEM images of polished surfaces of pure zrb2 ceramics and zrb2-g ceramics with different amounts of ZrC (10, 20 and 30% by volume)

To ensure the identification of the phases formed in the microstructure, the XRD results of ZG30ZrC sample are

Manuscript received: January 17, 2024, Revised, February 19, 2024, Accepted, May 16, 2024.

[1] P.Hd Student Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic, Azad University, Ahvaz, Iran.

[2] Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic, Azad University, Ahvaz, Iran. **Email**: zbalak1983@gmail.com

[3] Asistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic, Azad University, Ahvaz, Iran.

[4] Associate Professor, Department of Chemistry, School of Science, Xi'an Jiaotong-Liverpool University.

presented in figure 2. It is known that the microstructure only includes ZrB_2, ZrC, and graphene phases and during the sintering process, no reaction between the raw materials was done and no new phase was formed.

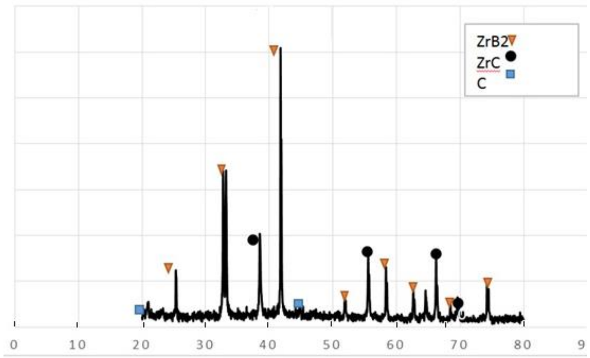


Figure 2, XRD pattern of ZG30ZrC sintered composite

figure 3 and table 1 show the effect of adding ZrC on the mechanical properties. The addition of 5% by weight of graphene in the ZrB_2 field has had significant effects in increasing the relative density in the zg sample of about 94.7% compared to the pure ZrB_2 sample (81%).

Table 1. Relative density, hardness, bending strength and fracture toughness of samples with pure zrb2

Composite	Result			
	Relative density (%)	Hardness (GPa)	Flexural strength (MPa)	Fracture toughness (mpa.m1/2)
ZRB_2	81	16.6	290	2.9
ZG	94.7	10.6	515	3.1
ZG10ZrC	100	23.2	577	4.05
ZG20ZrC	100	25.5	597	4.9
ZG30ZrC	99.7	17.64	588	4.46

It can be clearly shown that graphene has been able to function well as a sintering aid and has increased the bending strength. In the amount of 20% by volume of ZrC, the bending strength has increased and reached 597 MPa, and in the higher amount of 30% by volume of ZrC, the bending strength is equal to 588 MPa, which shows that the bending strength has decreased slightly.

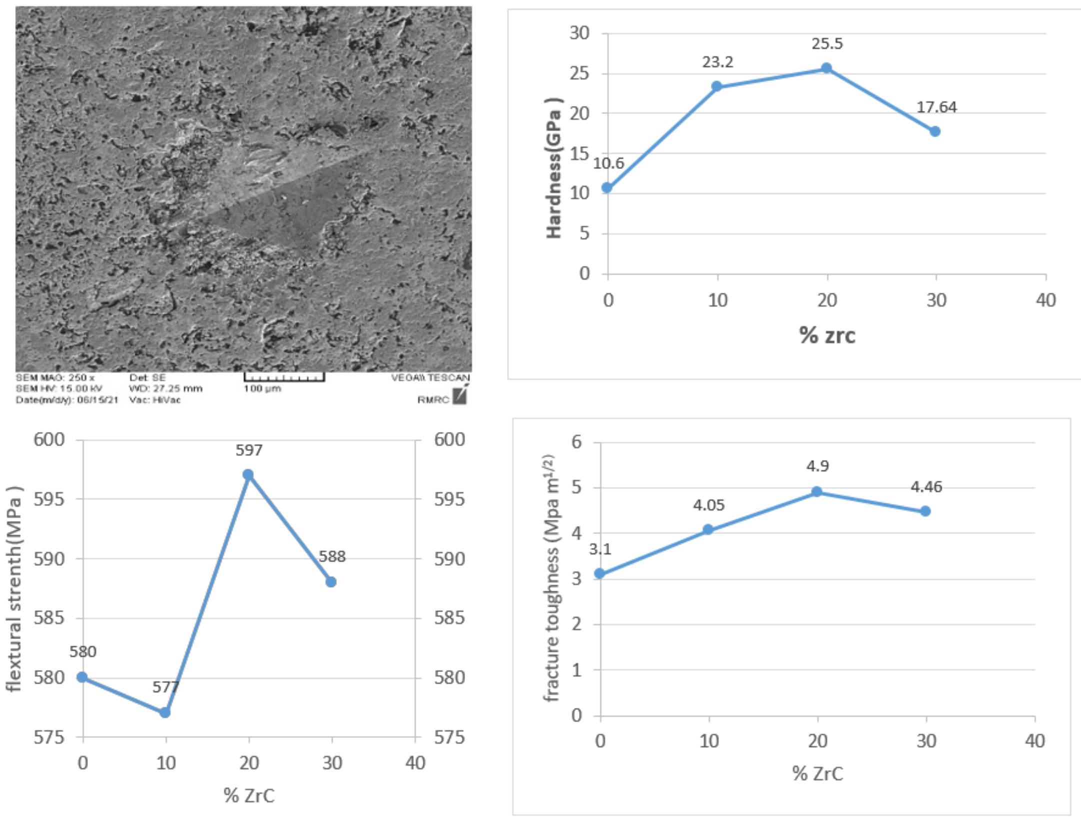


Figure 3, The effect of adding 10, 20, 30 ZrC on the mechanical properties of zrb2 base ceramics

By adding 10, 20, and 30 percent by volume of ZrC, the fracture toughness of 4.05, 4.9, and 4.46 has been obtained, respectively. In the values of 10%, the fracture toughness increased by about 20% compared to the zg

sample, which shows that addition of ZrC along with graphene increased the fracture toughness by activating the toughness mechanisms. Figure ٤ shows the crack propagation path of all composite samples containing different amounts of ZrC. It is clear that in these samples, especially samples containing 10 and 20% of ZrC, the activation of toughness mechanisms (crack deflection and branching) has increased the fracture toughness.

The fracture surfaces of ZrB_2-ZrC-gnp composites can be seen in figure ٥. In all samples, the fracture is mainly intergranular. It can also be seen that the graphene sheets are placed at the boundary between the grains (indicated by the arrow).

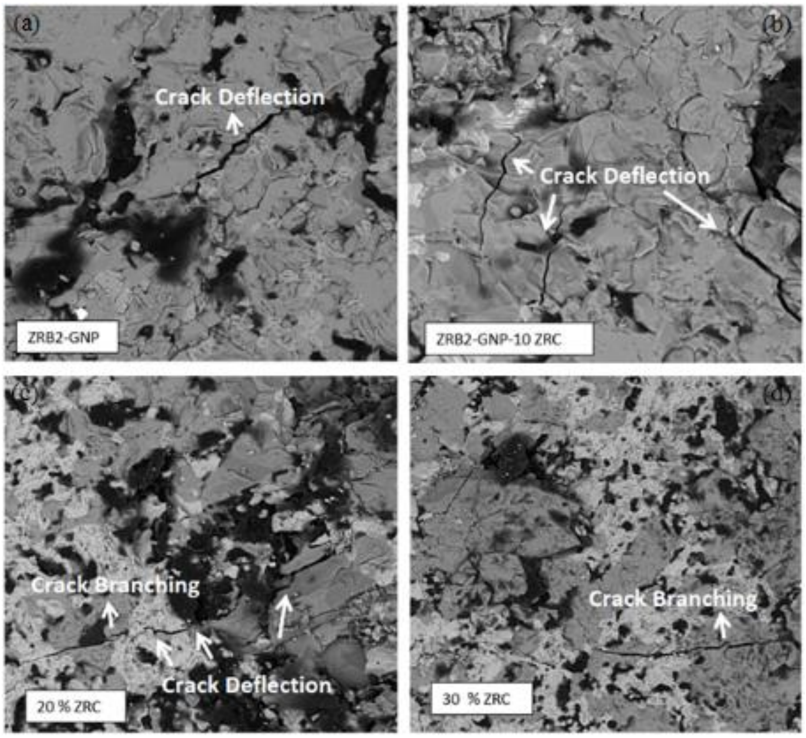


Figure 4, fe-sem micrograph (bse mode) of polished surfaces of all composites (crack path)

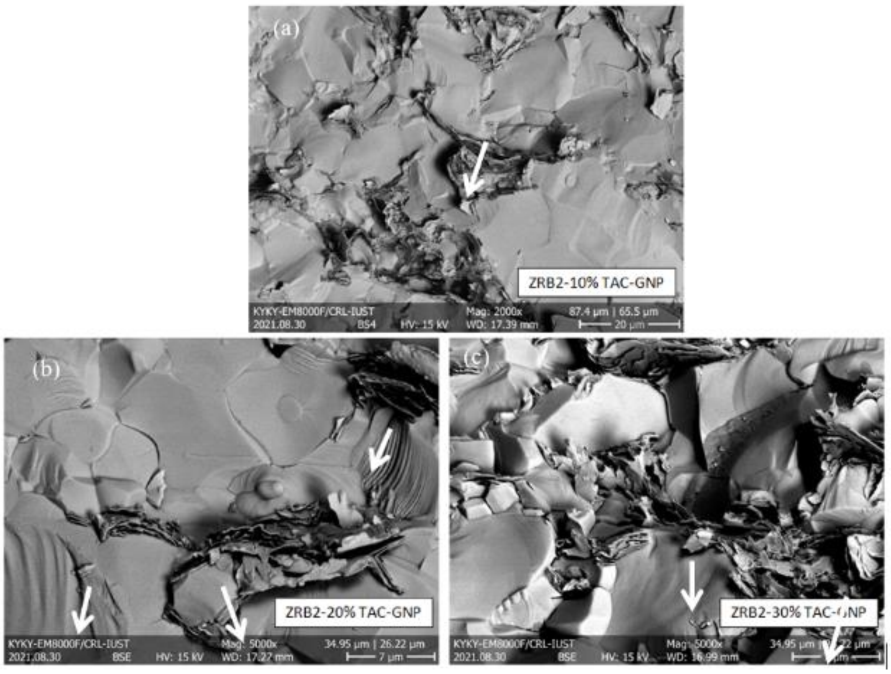


Figure 5, FESEM images (BSE mode) of fracture surfaces of zrb2-zrc-gnp composites with different amounts of ZrC: a) 10 vol%, b) 20 vol%, and c) 30 vol%.

4- Conclusion

The effect of addition of ZrC on the microstructure, density and mechanical properties of ZrB_2 composites reinforced with graphene nanoplatelets (GNP), were investigated by fabrication of three composite groups through spark plasma sintering (SPS) at a temperature of 1900°c for 7 minutes under a pressure of 40 MPa. The sintering behavior, microstructure and mechanical properties of the resulting composite were also evaluated. The results showed that the presence of gnp alone and together with ZrC greatly increased the relative density (full density). Maximum hardness, bending strength and fracture toughness of 25.5 GPa, 597 MPa and 4.9 MPa. 0.5 m was obtained for the ZrB_2-GNP composite doped with 20% by volume of ZrC, respectively.

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

اثر افزودن کاربید زیرکونیوم و نانو صفحات گرافن بر ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت پایه ZrB_2*

مقاله پژوهشی

میلاد خیراله زاده [۱]   زهره بلک [۲]   مهدی عزیزیه [۳]   مهدی شاهدی اصل [۴]

DOI: 10.22067/jmme.2024.86458.1141

چکیده این پژوهش، به منظور بررسی اثر افزودن ZrC بر ریزساختار، و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ZrB_2 تقویت‌شده با نانو صفحات گرافن (GNP)، سه کامپوزیت از طریق تف جوشی پلا سمای جرقه‌ای (SPS) در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷ دقیقه تحت فشار ۴۰ مگاپا سکال تف جوشی شدند و رفتار تف جوشی، ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت حاصل نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. چگالی نسبی به روش ارشمیدس اندازه گیری شد. برای بررسی ترکیب شیمیایی و شناسایی فاز از تجزیه و تحلیل XRD و EDS استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی(FE-SEM) برای ارزیابی ریزساختار (اندازه دانه و تخلخل) استفاده شد. استحکام خمشی، سختی و چقرمگی شکست به ترتیب با آزمون خمشی سه نقطه ای، ماکرو ویکرز و Single Edge Notch Beam (SENB) تعیین شدند. نتایج نشان داد که حضور GNP به تنهایی و همراه با ZrC چگالی نسبی را به طور قابل توجهی افزایش می دهد(۹۹/۷٪). علاوه بر این، چگالی کامل با افزودن ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی ZrC در مقایسه با سرامیک خالص ZrB_2 با چگالی نسبی ۸۱٪ حاصل شد. حداکثر سختی، استحکام خمشی و چقرمگی شکست ۲۵/۵ GPa، ۵۹۷ MPa و ۴/۹ MPa $m^{0.5}$ به ترتیب برای کامپوزیت ZrB2-GNP تقویت شده با ۲۰ درصد حجمی ZrC بدست آمد.

واژه های کلیدی سرامیک ZrB_2، ریزساختار، سختی، چقرمگی شکست، تف جوشی با جرقه پلاسما

The Effect of adding Zirconium Carbide and Graphene Nanoplatelet on The Microstructure and Mechanical Properties of ZrB_2-Base Composite

Milad kheyrolahzadeh   Zohre Balak   Mahdi Azizieh   Mehdi Shahedi Asl

Abstract *In this research,, in order to investigate the effect of adding ZrC on the microstructure and mechanical properties of ZrB2 composites reinforced with graphene nanoplates (GNP), three composites were sintered through spark plasma sintering (SPS) at a temperature of 1900°C for 7 minutes under a pressure of 40 MPa. The sintering behavior,, microstructure and mechanical properties of the resulting composite were also evaluated. The relative density was measured by the Archimedes method. XRD and EDS analysis were used to check the chemical composition and phase identification. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) was used to evaluate the microstructure (grain size and porosity). Bending strength,, hardness and fracture toughness were determined by three-point bending test,, Macro Vickers and Single Edge Notch Beam (SENB) respectively. The results showed that the presence of GNP alone and together with ZrC increases the relative density significantly (99.7%).In addition, full densification was achieved by adding 10 and 20% by volume of ZrC compared to pure ZrB2 ceramics with a relative density of 81%. The maximum hardness, bending strength and fracture toughness of 25.8 GPa, 597 MPa and 4.9 MPa m0.5 were obtained, respectively, for the ZrB2-GNP composite reinforced with 20% by volume of ZrC.*

Keywords ZrB_2 ceramic, microstructure, Hardness, Fracture Toughness, Spark Plasma Sintering.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۱۰/۲۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۲/۲۷ می‌باشد.

(۱) دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

(۲) نویسندهٔ مسئول، دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

Email: zbalak1983@gmail.com

(۳) استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

(۴) دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیان جیائوتنگ- لیورپول.

مقدمه

کاربیدهای فلزات واسطه گروه IV-VI دارای نقطه ذوب بسیار بالا (۴۰۰۰-۳۰۰۰ درجه سانتیگراد) بوده و اغلب تحت عنوان سرامیک های بسیار دما بالا (UHTCs) (Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs)) شناخته می شوند. این مواد، علاوه بر پایداری در دماهای بالا، سختی بسیار بالایی از خود نشان می دهند که همین ویژگی باعث کاربرد صنعتی آن ها در ابزارهای برش و قطعات مقاوم به سایش شده است. دی بورید زیرکونیم (ZrB2) یکی از پایدارترین بورایدها است که دارای ساختار هگزاگونال می باشد و از شبکه های دو بعدی اتم های بور ساخته شده و شامل پیوندهای B-B ، Zr-Zr و Zr-B است. هر اتم زیرکونیم در هر لایه با ۶ اتم زیرکونیم و ۱۲ اتم بور همسایه است. از کاربردهای دی بوراید زیرکونیم می توان به پوشش های مقاوم در دماهای بالا و مقاوم در برابر اکسیداسیون و خوردگی، نازل های اسپری های دما بالا ، صنایع نظامی و پیشرانه موشک، قطعات الکترونیکی، ابزارهای برش، اجزای موتور برای پروازهای مافوق صوت، محافظ حرارتی برای وسایل نقلیه هوایی، بوته های ذوب فلزات الکترودهای دما بالا و پوشش های محافظ برای فولادها اشاره کرد [1] . در سال های اخیر متراکم نمودن ZrB2بدون کاهش خواص مکانیکی مطلوب بسیار مورد توجه قرار گرفته است .بدین منظور به کارگیری کمک سینترهای مناسب و تولید کامپوزیت و یا به کارگیری روش هایی با قابلیت سینتر بالا چون سینتر با جرقه پلاسما و تعدیل متغیرهای فرآیند سینتر جهت بهبود سینترپذیری به عنوان راه حل ارائه شده است. [1-3] برای بهبود پخت پذیری و تراکم این UHTC ها، افزودنی ها یا تقویت کننده ها به زمینه سرامیکی اضافه می شوند. آنها به تراکم بهتر در دماهای پایین کمک می کنند و همچنین به عنوان بازدارنده رشد دانه عمل می کنند [4,5]. این امر منجر به بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت های سرامیکی UHTC می شود. در سال ۲۰۰۸، ژانگ و همکاران [6] کامپوزیت‌های ZrB2 حاوی ۲۰ درصد حجمی ویسکر های SiC، را با دو روش مختلف، یعنی پرس گرم (۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) و SPS (۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) تف جوشی نمودند. کامپوزیت های ساخته شده به روش پرس گرم، دانه های بزرگتری نسبت به کامپوزیت های تف جوشی شده به روش SPS داشتند. در هر دو مورد، کامپوزیت‌های دارای ویسکر SiC استحکام و چقرمگی بالاتری را به نسبت ZrB2 خالص داشتند. مکانیزم های چقرمه شدن مانند انحراف ترک و پل زدن ترک به عنوان عامل بهبود چقرمگی گزارش شد.

چانگ و همکاران [7] کامپوزیت های ZrB_2-Si_3N_4 تقویت شده با ویسکر های SiC و الیاف خرد شده SiC تف جوشی شده به روش SPS مورد بررسی قرار دادند. سرامیک های تقویت شده با ویسکر و الیاف خرد شده در مقایسه با نمونه بدون افزودنی (ZrB_2-Si_3N_4) چقرمگی شکست بهتری از خود نشان دادند. البته کامپوزیت های تقویت شده با الیاف خرد شده در مقایسه با کامپوزیت های تقویت شده با ویسکر استحکام خمشی کمتری داشتند. یانگ و همکاران [8] کامپوزیت های ZrB_2-20 vol.% SiC را با و بدون الیاف کربن خرد شده ۲۰ درصدی در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد، فشار ۳۰ مگاپاسکال به مدت یک ساعت با روش پرس گرم تف جوشی نمودند. آنها افزایش ۵۴ درصدی در چقرمگی شکست کامپوزیت با الیاف خرد شده را در مقایسه با کامپوزیت بدون الیاف کوتاه گزارش کردند. این افزایش در چقرمگی شکست به دلیل مکانیسم‌های چقرمه شدن مانند انحراف ترک، جداشدگی الیاف، شکستگی الیاف و بیرون زدن الیاف بود. مشهدی و همکارانش [9] گزارش کردند که افزودن ۳۰-۱۰ درصد حجمی SiC سبب مقاومت به اکسیداسیون ZrB_2 می‌شود. به علاوه SiC به دلیل جلوگیری از رشد دانه، سبب بهبود استحکام خمشی و چقرمگی شکست سرامیک‌های پایه ZrB_2 می‌شوند. در واقع، خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها چون استحکام، سختی و چقرمگی شکست از طریق چگالش و ریزساختار تف جوشی شده کنترل می‌شود، رانگ یوکاتا و همکارانش [10] اثر ترکیبات مختلف بر خواص مکانیکی ، حرارتی و الکتریکی را بر کامپوزیت ZrC–ZrB_2–SiC مورد بررسی قرار دادند. همانطور که مشخص است با افزایش میزان ZrC سختی کامپوزیت افزایش می یابد که ناشی از جلوگیری از رشد دانه در حضور ZrC می باشد. مدول برشی و مدول یانگ کامپوزیت ZrC-ZrB_2-SiC به ترتیب در محدوده ۱۸۰-۲۲۵ و ۵۱۷-۴۳۵ گیگاپاسکال اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که با افزایش ZrC مدول برشی و مدول

یانگ کاهش می یابد.

سیتی و همکاران [11] کامپوزیت های ZrC تقویت شده با $MoSi_2$ به روش SPS در محدوده دمایی ۱۷۵۰-۲۱۰۰ درجه سانتی گراد تف جوشی نمودند. آنها کامپوزیت هایی با ۱، ۳ و ۹ درصد حجمی $MoSi_2$ تهیه و تحت آزمایش های مکانیکی قرار دادند. در تمامی کامپوزیت ها چگالی تقریبا کامل حاصل شد. سختی، چقرمگی شکست و استحکام خمشی در مقایسه با ZrC خالص بهبود یافت. افزایش استحکام و چقرمگی شکست به چگالش و عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی بین ZrC و $MoSi_2$ نسبت داده شد. در سال ۲۰۱۱ ژائو و همکاران [12] کامپوزیت های ZrC-SiC را با روش SPS در دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد تف جوشی نمودند. حداکثر چگالی نسبی ~ ۹۶٪ برای کامپوزیت ها به دست آمد. کامپوزیت ها سختی، استحکام و چقرمگی شکست بهتری نسبت به نمونه های ZrC خالص داشتند. بهبود خواص مکانیکی به دلیل چگالی نسبی بهتر، ریزساختار ریزتر، و عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی بین SiC و ZrC گزارش شد.

با توجه به اهمیت و کاربرد سرامیک ZrB_2، در این تحقیق به عنوان سرامیک پایه انتخاب شد. همچنین با توجه به ویژگی های منحصر به فرد ZrC به عنوات افزودنی انتخاب شد. همچنین به منظور بهبود چقرمگی شکست، نانو صفحه های گرافن به عنوان افزودنی انتخاب شدند. هدف از این مطالعه بررسی تأثیر پارامترهای SPS، نوع و میزان تقویت‌کننده بر چگالش، ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های سرامیکی ZrB_2 و بررسی تاثیر هم افزآیی کاربید زیرکونیوم و گرافن بر خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت پایه زیرکونیوم است که براساس اطلاعات نویسندگان مقاله تاکنون بررسی نشده است.

مواد و روش ها

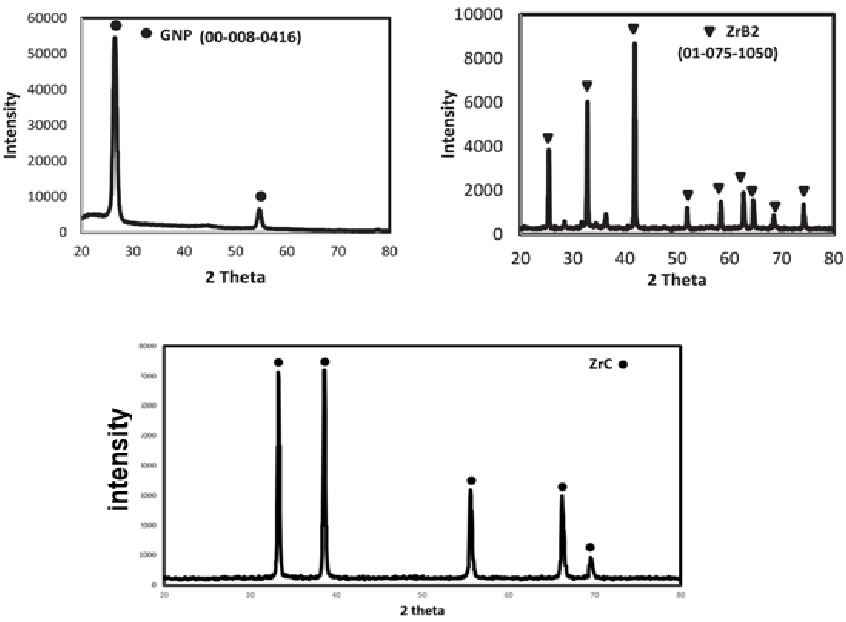
آماده سازی مواد

در این تحقیق، از دی بورا ید زیرکونیوم، کاربید زیرکونیوم و گرافن به عنوان مواد اولیه استفاده شد. مشخصات مواد اولیه در جدول (۱) ارائه شده است.

به منظور ساخت سه نمونه با ترکیبات شیمیایی ZrB_2-xZrC با ۵ درصد وزنی گرافن ۱۰ ، ۳۰،۲۰ درصد حجمی کاربید زیرکونیوم)، پودرهای اولیه وزن شدند. با توجه به طراحی آزمایش، پودرهای ZrB_2 و ZrC را همراه با الکل اتانول و گلوله های فلزی از جنس تنگستن، درون کاپ ها قرار داده و به مدت دو ساعت با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه در دستگاه قرار می دهیم. برای جلوگیری از تجمع ذرات گرافن به روش آلتراسونیک به طور جداگانه در محلول حدود ۷۰ سی سی اتانول به مدت ۲۰ دقیقه پراکنده می شوند. سپس مخلوط پودرها با گرافن در محلول حاوی۷۰ سی سی اتانول مجهز به همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه پخش شده تا الکل باقی مانده در مواد بخار شود سپس پودرهای حاصل از فرایند آسیا درون آون در دمای ۱۱۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت قرار داده می شود.مخلوط پودری خشک شده از مرحله قبل را درون قالب گرافیتی (قطر ۴۰ میلی‌متر) استوانه ای شکل که با ورقه گرافیتی پوشش داده شده، شارژ کرده و سپس درون محفظه سینتر با جرقه پلاسما قرار گرفتند. فرآیند سینتر با جرقه پلاسما با استفاده از دستگاه در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتیگراد، زمان ۷ دقیقه تحت فشار۴۰ مگاپاسکال با نرخ گرم کردن تقریبی ۱۰۰ درجه بر دقیقه انجام شد. پس از فرآیند سینتر با جرقه پلاسما، به منظور برداشتن لایه گرافیتی روی سطح نمونه ها، پولیش با سنگ الماسه انجام می شود و سپس جهت انجام آزمون های سختی، چقرمگی، بررسی های ریزساختاری، نمونه ها توسط وایرکات برش داده شده انجام شد.

جدول ۱ مشخصات مواد اولیه مورد استفاده

نوع پودر	اندازه دانه اولیه	شرکت سازنده
ZrB_2	<10 µm	Northwest Institute for Non-Ferrous, Metal Research, China
ZrC	<20 µm	Alfa company
GNP	Diameter < 4–12 µm Thickness:2–18 nm <32 Layers SSA: 500–200 m^2	Research Grade Graphene Nanoplatelets Powder, USA



شکل ۱ آنالیز پراش اشعه ایکس پودرهای اولیه

مشخصه‌یابی

چگالی بالک و نظری نمونه های زینتر شده به ترتیب با روش ارشمیدس و قانون اختلاط تعیین شد. چگالی نسبی از طریق تقسیم چگالی بالک بر چگالی تیوری محاسبه شد. برای مشخص کردن ترکیب فازی پودرهای اولیه و کامپوزیت های سینتر شده، از روش پراش اشعه ایکس (XRD: Philips, PW 1730) با تابش Cu-Kα تک رنگ در محدوده ۲θ (°80-°10) استفاده شد. . ارزیابی ریزساختاری و توزیع عنصری توسط FE-SEM، EDS (Oxford مجهز به آشکارساز (VEGA\\TESCAN) Instruments) انجام شد.

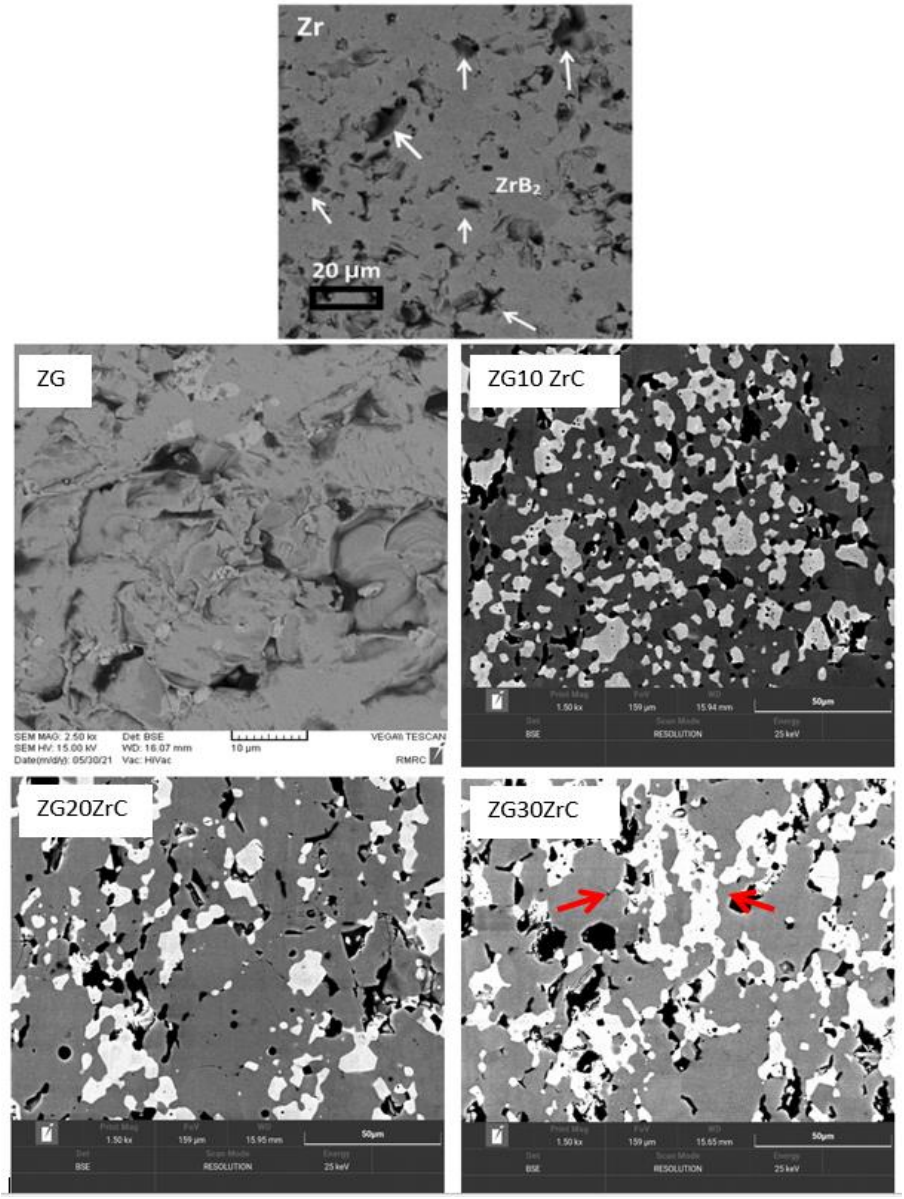
برای اندازه گیری استحکام خمشی، نمونه ها به ابعاد mm^3 ۲/۵ × ۱/۵ × ۲۰ توسط EDM سیم برش (Charmilles Robofil 310) برش داده شدند و آزمایش ها با دستگاه تست خمشی سه نقطه ای (Santam STM-20، ایران) انجام شد. جایی که σ، استحکام خمشی، F، بار (نیرو) در نقطه شکست، L، طول دهانه تکیه گاه، b عرض، d ضخامت نمونه است. چقرمگی شکست کامپوزیت ها با استفاده از روش SENB بر روی نمونه هایی با ابعاد mm^3 ۱۸×۳×۴ محاسبه شد. از سیم کاربید مولیبدن با قطر ۰/۸ میلی متر برای ایجاد شیار به عمق یک میلی متر استفاده شد. سختی ویکرز با استفاده از دستگاه سختی سنج ماکرو-Akashi MVK-H21) ژاپن) با بار اعمالی ۳۰ کیلوگرم و زمان ماند ۵ ثانیه اندازه گیری شد. در الگوهای XRD پودرهای اولیه GNP، ZrB_2 و ZrC هیچ فاز اضافی را نمی توان تشخیص داد ، که نشان دهنده خلوص بالای مواد اولیه است که در شکل (۱) نشان داده شده است.

بررسی های ریزساختاری، شناسایی فاز و چگالش

در شکل (۲) تصاویر FE-SEM سطوح صیقل داده شده کامپوزیت ZrB_2-G حاوی مقادیر مختلف ZrC (۰، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی) ارایه شده است. با بررسی تصاویر FE-SEM نمونه ها مشاهده می شود که نمونه ZG حاوی مقادیر زیادی تخلخل های ریز و درشت به ترتیب با ابعاد حدود ۴ µm و ۱ µm می باشد. به منظور بررسی اثر گرافن بر ریزساختار سرامیک ZrB_2، تصویر FE-SEM نمونه ZrB_2 خالص گزارش شده در مطالعات قبلی [13] در شکل (۲) ارایه شده است. با مقایسه تصویر FE-SEM این دو نمونه (Zr و ZG) در شکل (۲) مشخص است که نمونه Zr حاوی میزان تخلخل بیشتر با ابعاد بزرگ تر (حدود ۸/۵ µm) نسبت به نمونه ZG می باشد. این موضوع حضور مؤثر گرافن را در کاهش میزان تخلخل ها و رسیدن به ریزساختاری متراکم تر نشان می دهد. به علاوه با توجه به تصاویر FE-SEM نمونه های حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی ZrC در مقایسه با نمونه ZG مشاهده می شود که حضور ZrC سبب

حذف تخلخل ها و متراکم تر شدن ریزساختاری شده است. در نمونه ZG، زمینه خاکستری رنگ متعلق به فاز ZrB_2 و نواحی سیاه رنگ متعلق به تخلخل ها و گرافن می باشند. در نمونه های ZG10ZrC، ZG20ZrC و ZG30ZrC علاوه بر زمینه خاکستری تیره و نواحی سیاه رنگ، فازهایی با رنگ خاکستری روشن نیز می شوند که متعلق به ZrC می باشند. به منظور بررسی بهتر این موضوع نقشه آنالیز توزیع عناصر در شکل (۵) آورده شده است. مشخص است که در تمامی نواحی عنصر Zr به طور یکنواخت در زمینه توزیع شده است که نشان دهنده فاز زمینه ZrB_2 می باشد. همچنین تجمع فاز کربن در مکان هایی که منطبق بر نواحی سیاه رنگ می باشد، نشان دهنده گرافن و در نواحی خاکستری روشن معرف، فاز ZrC می باشد.

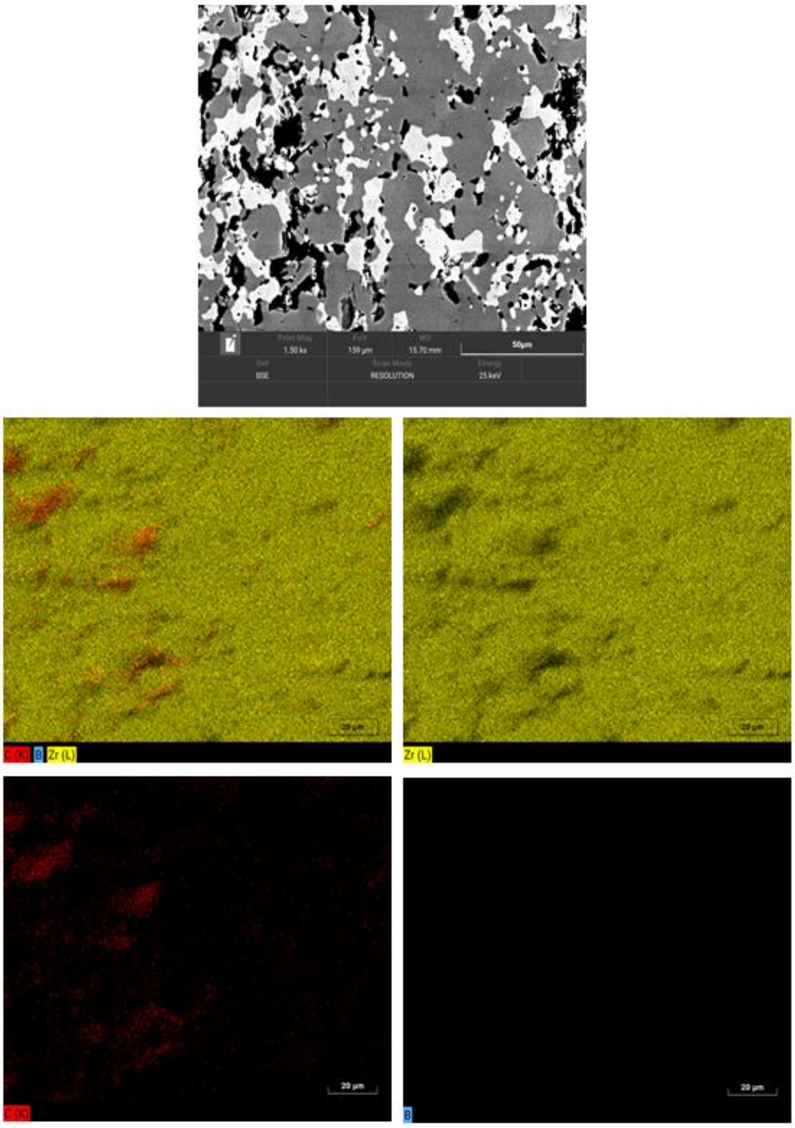
جهت اطمینان از شناسایی فازهای تشکیل شده در ریزساختار، نتایج آنالیز XRD نمونه ZG30ZrC در شکل (۴) ارایه شده است. مشخص است که ریزساختار فقط شامل فازهای ZrB_2، ZrC و G می باشد و طی فرآیند سینتر، واکنشی بین مواد اولیه انجام نشده و فاز جدیدی تشکیل نشده است. برای بررسی این موضوع (عدم واکنش مواد اولیه با یکدیگر)، امکان انجام واکنش بین آنها از منظر ترمودینامیکی بررسی شد. در جدول (۲)، مقادیر تغییرات انرژی آزاد (ΔG_S) در دمای شروع واکنش T_S به علاوه دمای $^{\circ}C$ ۲۰۰۰ محاسبه و گزارش شده است. با توجه به مثبت بودن مقادیر ΔG_{2000}، واکنش های (۱) و (۴) واضح است، پودر ZrB_2 با گرافن حتی در دمای بالای $^{\circ}C$ ۲۰۰۰ هیچ گونه واکنشی نداده و فاز جدیدی چون B_4C تشکیل نمی شود که مؤید نتایج XRD می باشد. در شکل (۵) دیاگرام فاز دو تایی ZrC-ZrB_2 ارایه شده است [14]. با توجه به دیاگرام فاز مشاهده می شود که ZrC و ZrB_2 به جزء در نواحی کناری (که دارای حلالیت کامل در یکدیگر به میزان حدود ۲ درصد مولی می باشند) تا دمای حدود $^{\circ}C$ ۲۶۵۰ هیچ گونه واکنشی با یکدیگر نمی دهند. با توجه به نتایج جدول (۲) تنها واکنش هایی که طی فرآیند سینتر، از نظر ترمودینامیکی قابل انجام هستند، واکنش گرافن با ناخالصی های اکسیدی موجود روی سطح پودرهای اولیه چون B_2O_3 و ZrO_2 می باشند(با توجه به منفی بودن ΔG_{2000} در دمای سینتر). طبق این محاسبات، گرافن طی واکنش های (۲) و (۳) با ناخالصی های اکسیدی واکنش داده و سبب حذف آنها و تشکیل دانه های جدید ZrB_2 به همراه گاز CO می شود. در جدول (۳) مقادیر چگالی نسبی نمونه ها لیست شده است. مشاهده می شود که افزودن گرافن سبب بهبود قابل توجه چگالی نسبی می شود به نحوی از ۸۱٪ در نمونه خالص Zr به ۹۴/۷٪ در نمونه ZG می رسد. عملکرد مثبت گرافن در بهبود سینترپذیری را می توان ناشی از واکنش آن با ناخالصی های اکسیدی موجود روی سطوح پودرهای اولیه(ZrO, B_2O_3) و در نتیجه تمیز شدن سطح آنها نسبت داد. ناخالصی های اکسیدی موجود روی سطوح پودرها، از تماس مستقیم ذرات پودر به یکدیگر ممانعت کرده و در نتیجه سبب کاهش سینترپذیری می شوند. از این رو حذف آنها طی واکنش های (۲) و (۳) در اثر حضور گرافن، سبب تماس مستقیم سطح ذرات پودرهای اولیه با یکدیگر و بهبود سینترپذیری می شود. همچنین مشاهده می شود که افزودن ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی ZrC سبب رسیدن به کامپوزیتی با چگالی نسبی کامل (۱۰۰٪) می شود. البته افزودن بیشتر ZrC، (۳۰ درصد حجمی) به میزان اندکی سبب کاهش چگالی نسبی می شود (۹۹/۷٪). با توجه به جدول ۲ و واکنش (۶) مشاهده می شود که افزودن گرافن به تنهایی حذف ناخالصی های اکسیدی را سبب می شود (با توجه به منفی بودن $\Delta G_{2000}=-93$) ولی افزودن ZrC به تنهایی سبب حذف ناخالصی های اکسیدی نمی شود (با توجه به مثبت بودن $\Delta G_{2000}=83/5$) (واکنش ۵)، به علاوه مشاهده می شود که در صورتیکه ZrC در کنار گرافن به ریزساختار اضافه شود، به طور مؤثری کاهش تخلخل ها و بهبود سینترپذیری را از طریق واکنش با ناخالصی های اکسیدی (واکنش (۳))، به همراه دارد. به عبارت دیگر علی رغم اینکه افزودن تنها ZrC در مقایسه با افزودن تنها گرافن هیچ گونه تأثیر مثبتی بر سینترپذیری به همراه ندارد ولی زمانی که به طور همزمان با ZrC به سرامیک ZrB_2 اضافه می شود، سینترپذیری را به طور قابل توجهی بهبود می بخشد به نحوی که با افزودن ۱۰ درصد حجمی ZrC، چگالی نسبی ۱۰۰٪ حاصل شده است. علت این مسله را شاید بتوان به دمای شروع این واکنش ها (۳،۵ و ۶) نسبت داد؛ چرا که طی افزودن گرافن و ZrC به طور جداگانه، دمای شروع واکنش به ترتیب $^{\circ}C$ ۱۶۰۰ و $^{\circ}C$ ۳۴۰۰ می باشد که با افزودن همزمان آنها به $^{\circ}C$ ۱۴۰۰ کاهش می یابد.



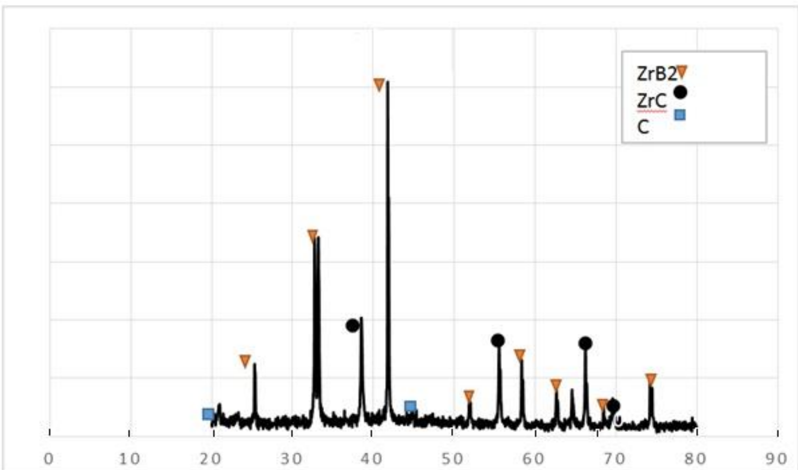
شکل ۲ تصویر FE-SEM از سطوح صیقل داده شده سرامیک خالص ZrB_2 و سرامیک های ZrB_2-G با مقادیرمختلف ZrC (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی)

جدول ۲ مقادیر ΔG_S، T_S (°C) و ΔG_{2000} واکنش های (۱) تا (۶)

Reactions	Equation	ΔG_S	T_S (°C)	ΔG_{2000}
$ZrB_2 + 3C = 2ZrC + B_4C$ (۱)	y = -0.0052x + 46.091	-	-	34.931
$B_2O_3 + ZrO_2 + 5C = ZrB_2 + 5CO(g)$ (۲)	y = -0.1942x + 293.15	17.078	1600	-90.179
$2C + B_2O_3 + ZrC = ZrB_2 + 3CO(g)$ (۳)	y = -0.1113x + 155.14	-1.4	1400	-64.021
$6C + ZrO_2 + 2ZrB_2 = 3ZrC + B_4C + 2CO(g)$ (۴)	y = -0.0881x + 184.11	-8.5	2200	8.774
$ZrC + B_2O_3 = ZrB_2 + CO(g) + O2(g)$ (۵)	-	-5.8	3400	83.5
$2B_2O_3 + 7C = B4C + 6CO(g)$ (۶)		-7.2	1600	-93



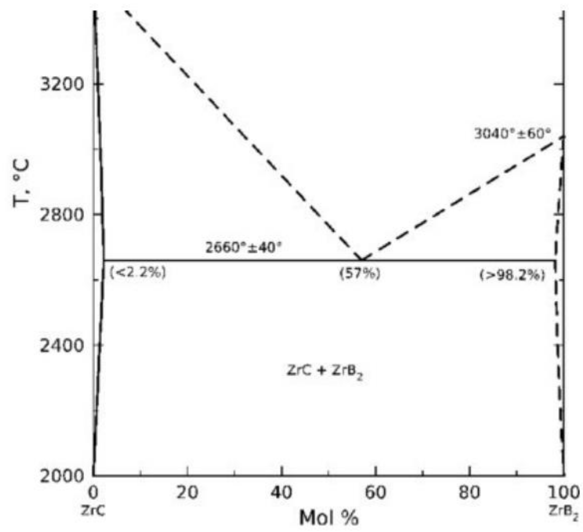
شکل ۳ نقشه توزیع عناصر کامپوزیت ZG30ZrC



شکل ۴ الگوی XRD از کامپوزیت سینترشده ZG30ZrC

جدول ۳ چگالی نسبی، سختی، استحکام خمشی و چقرمگی شکست نمونه ها به همراه ZrB_2 خالص

کامپوزیت	چگالی نسبی ٪	سختی GPa	استحکام MPa	چقرمگی شکست MPa $m^{1/2}$
ZrB_2	81[15]	16.6	290 [15]	2.9 [16]
ZG	94.7	10.6	580	3.1
ZG10ZrC	100	23.2	577	4.05
ZG20ZrC	100	25.5	597	4.9
ZG30ZrC	99.7	17.64	588	4.46

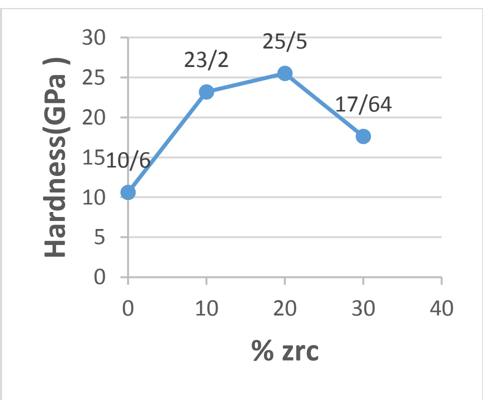


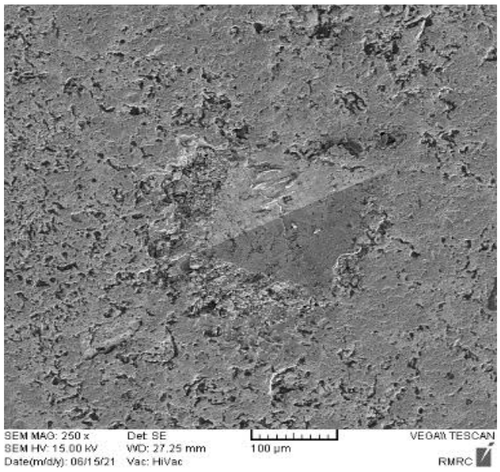
شکل ۵ دیاگرام فاز دوتایی $ZrC-ZrB_2$ برحسب درصد مولی [14]

خواص مکانیکی

تأثیر ZrC بر سختی

نمودار سختی نمونه های کامپوزیتی سینتر شده به روش جرقه پلاسما ZG، ZG10ZrC، ZG20ZrC و ZG30ZrC بر حسب میزان ZrC به همراه اثر ایندنت ایجاد شده به روش ویکرز در شکل ۶ آورده شده است. با توجه مطالعات قبلی [17] سختی نمونه خالص ZrB2 برابر ۱۰/۶ گیگاپاسکال می باشد. افزودن ۵ درصد وزنی گرافن در زمینه ZrB2، اثرات قابل توجه ای در افزایش چگالی نسبی در نمونه ZG حدود ۹۴/۷ درصد در مقایسه با نمونه ZrB2 خالص (٪۸۱) داشته است. اما با وجود چگالی بالاتر، سختی در نمونه ZG نسبت به نمونه Z به ترتیب از ۱۶/۶ به ۱۰/۶ مگاپا سکال حدود ٪۳۵ کاهش پیدا کرده است که می توان دلیل کاهش آن را اثرات چندین فاکتور دانست (تخلخل، رشد اندازه دانه ،...) و همچنین این کاهش میزان سختی را می توان به دلیل بزرگ شدن دانه های ZrB2 در فرایند سینتر به دلیل بالا رفتن دما و اینکه گرافن ذاتا فازی نرم است و قرارگیری آن در مرزدانه سبب کاهش خواص مکانیکی خواهد شد نسبت داد. در مقادیر ۲۰،۱۰،۳۰ حجمی ZrC در کامپوزیت ZGبه ترتیب مقادیر ۲۳/۲، ۲۵/۵، ۱۷/۶۴ گیگاپاسکال بدست آمده است، همانطور که مشخص است با افزودن ZrC روند افزایش سختی صعودی بوده و در مقادیر با ۲۰ درصد حجمی ZrC به حداکثر سختی (۲۵/۵مگاپا سکال) رسیده است که علت آن را هم می توان به دلیل سختی بالای فاز ثانویه افزوده شده (ZrC) در کامپوزیت ZrB2-G دانست. به علاوه با توجه دیاگرام فاز دوتایی ZrB_2-ZrC مشخص است که این دو فاز در کناره ها دارای حلالیت (حدود ۲ درصد مولی) کامل در یکدیگر می باشند. از آن جایی که تشکیل محلول جامد به عنوان یکی از مکانیزم های سخت گردانی مواد مطرح می باشد، از این رو تشکیل محلول جامد را می توان به عنوان دلیل دیگری بر افزایش سختی کامپوزیت در اثر حضور ZrC نسبت داد. مطالعات پیشین نیز افزایش سختی در اثر حضور ZrC در کامپوزیت ZrB_2-SiC گزارش نموده اند [18].



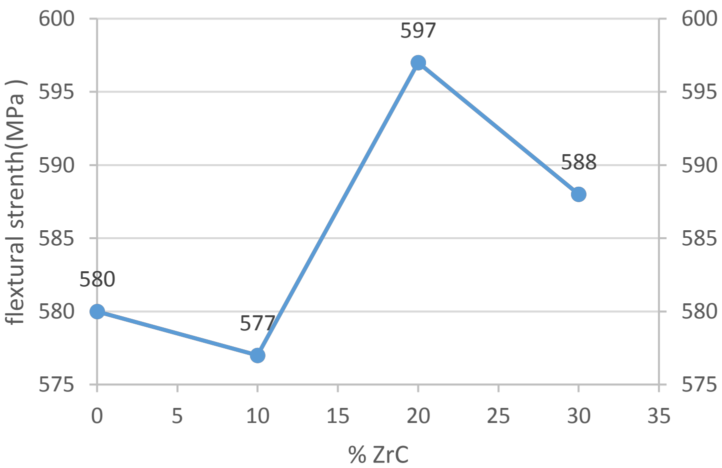


شکل ۶ (الف) تصویر FE-SEM اثر ایندنت ایجاد شده به روش ماکرو ویکرز، (ب) تأثیر ZrC بر سختی در نمونه ZG30ZrC.

در مقادیر بالاتر از ۳۰ درصد حجمی سختی به میزان محسوسی کاهش پیدا کرده است که می توان دلیل آن را توزیع و پراکندگی نامناسب فاز ZrC و یا آگلومره شدن آن ها دانست. به علاوه با بررسی تصاویر FE-SEM (شکل ۲) مشاهده می شود که دانه های ZrC به یکدیگر متصل شده و زنجیره (شبکه) پیوسته ای را ایجاد کرده اند (با فلش در شکل نشان داده شده است) که این توزیع غیریکنواخت فاز ثانویه ZrC سبب کاهش سختی در نمونه ZG30ZrC می شود. به طور کلی، با افزودن ZrC به کامپوزیت ZrB_2-G سختی به میزان قابل توجه ای حتی نسبت به این نمونه (ZG) افزایش پیدا کرده است. هرچند در نمونه با ۳۰ درصد حجمی سختی کاهش پیدا کرده است اما نسبت به نمونه ZG حدود ۳۰٪ نیز بیشتر است.

تأثیر ZrC بر استحکام خمشی

در شکل (۷)، استحکام خمشی نمونه های حاوی ۱۰،۲۰و ۳۰ درصد حجمی ZrC به همراه نمونه بدون ZrC (ZrB_2-G) نشان داده شده است، باتوجه به پژوهش های قبلی انجام شده، محدوده استحکام خمشی ZrB_2 خالص بین ۱۶۲-۲۹۰ مگاپاسکال گزارش شده است [15] به طور مثال شهریاری و همکاران [15] سرامیک خالص ZrB_2 را در دمای ۱۸۵۰°C به روش SPS سینتر نمودند و به استحکام خمشی ۲۹۰ مگاپاسکال دست یافتند. با افزودن ۵ درصد وزنی گرافن به زمینه ZrB_2، افزایش قابل توجه ای در استحکام خمشی بدست آمده است به نحوی که استحکام خمشی از ۲۹۰ مگاپاسکال به ۵۸۰ مگاپاسکال رسیده است. از این رو مشخص است که گرافن توانسته با افزایش میزان چگالی نسبی از ۸۱ ٪ (ZrB_2 خالص) به ۹۴/۷ در نمونه ZG درصد باعث افزایش استحکام خمشی بشود؛ از این رو به وضوح می توان نشان داد که گرافن توانسته به عنوان کمک سینتر بخوبی عمل کرده و باعث افزایش استحکام خمشی شده است. در مقادیر ۲۰ درصد حجمی ZrC، استحکام خمشی افزایش یافته و به ۵۹۷ مگاپاسکال رسیده است که در مقادیر بالاتر۳۰ درصد حجمی ZrC استحکام خمشی برابر ۵۸۸ مگاپاسکال بدست آمده است که نشان می دهد استحکام خمشی به میزان کمی افت پیدا کرده است.



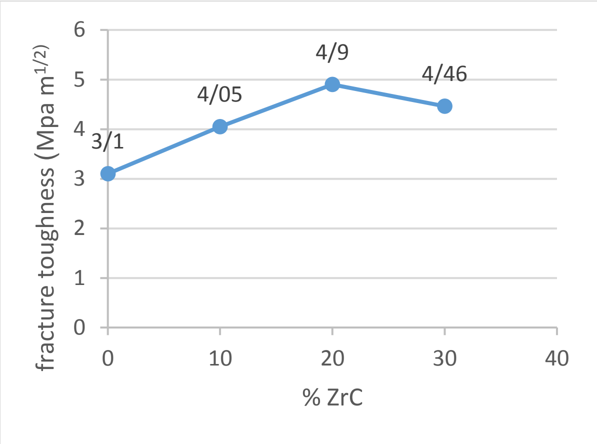
شکل ۷ تأثیر ZrC بر استحکام خمشی ZG

در کل با افزودن ZrC به عنوان فاز ثانویه استحکام خمشی روند صعودی داشته که یکی از علت های آن را می توان مهار و جلوگیری از رشد دانه ZrB_2 در حین فرایند سینتر توسط ZrC دانست که منجر به افزایش استحکام خمشی شده است. با توجه به اینکه تشکیل محلول جامد یکی از مکانیزم های افزایش استحکام می باشد، دلیل دیگر این موضوع را می توان ناشی از تشکیل محلول جامد بین دو فاز ZrB_2 و ZrC (با توجه به دیاگرام فاز دو تایی آنها (شکل ۵)) دانست. به علاوه ZrC فازی سخت می باشد که حضور و توزیع مناسب آن در زمینه افزایش استحکام خمشی را به همراه دارد. علت کاهش استحکام خمشی در مقادیر بالاتر (۳۰ در صد حجمی) را می توان ناشی از توزیع نامناسب و یا آگلومره شدن ذرات ZrC در زمینه ZrB2 و همچنین کاهش جزیی چگالی نسبی دانست (۹۹/۷۹ درصد) دانست. نتایج حاصله با نتایج سایر محققین پیرامون اثر ZrC بر خواص مکانیکی کامپوزیت ZrB_2-SiC در تطابق کامل می باشد [18].

تأثیر ZrC بر چقرمگی شکست

چقرمگی شکست نمونه های کامپوزیتی ZrB_2-G در مقادیر متفاوت از میزان ZrC در شکل (۸) نشان داده شده است. به علاوه چقرمگی شکست نمونه ZrB_2 خالص جهت مقایسه در جدول (۳) ارایه شده است. در سرامیک های ZrB_2 تقویت شده با ۵ درصد وزنی گرافن در مقایسه با نمونه خالص، چقرمگی شکست از ۲/۹ $MPa\ m^{1/2}$ به ۳/۱ $MPa\ m^{1/2}$ افزایش یافته است. بهبود چقرمگی شکست در اثر حضور گرافن را می توان ناشی از چندین عامل شامل اثر مثبت گرافن بر بهبود چگالی نسبی، جلوگیری از رشد دانه و فعال شدن مکانیزم های چقرمه شدن دانست.

همچنین با افزودن ۱۰و ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی ZrC به ترتیب چقرمگی شکست برابر با $MPa\ m^{1/2}$ ۴/۰۵، $MPa\ m^{1/2}$ ۴/۹، ۴/۴۶ $MPa\ m^{1/2}$ حاصل شده است. در مقادیر ۱۰ درصد چقرمگی شکست حدود ۲۰ درصد نسبت به نمونه ZG چقرمگی شکست افزایش یافته که نشان می دهد افزودن ZrC در کنار گرافن توانسته چقرمگی شکست را بواسطه فعال کردن مکانیزم های چقرمگی را افزایش داده و در مقادیر بالاتر۲۰ درصد حجمی ZrC بیشترین میزان چقرمگی شکست در بین نمونه ها حاصل شد، چقرمگی شکست عمدتا تحت تاثیر چند عامل قرار می گیرد که می توان به نوع، اندازه دانه، مقدار و توزیع مناسب فاز ثانویه و درصد تخلخل باز [19] اشاره نمود.



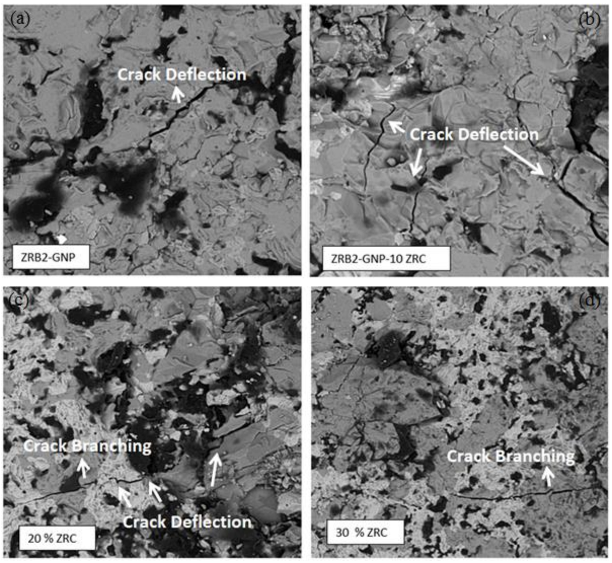
شکل ۸ تأثیر ZrC بر چقرمگی شکست ZrB_2-G

در نمونه های با ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی ZrC، چگالی نسبی تقریبا چگالی کامل بوده و در نتیجه به این واسطه چقرمگی شکست افزایش پیدا کرده است، در حقیقت با افزودن عناصر کاربیدی، بواسطه تشکیل محلول جامد چقرمگی افزایش یافته است. در مقادیر بالاتر، ۳۰ درصد حجمی ZrC چقرمگی شکست به میزان کمی از ۴/۹ $MPa\ m^{1/2}$ به ۴/۶ $MPa\ m^{1/2}$ کاهش پیدا کرده است که علت آن می تواند بواسطه بهم پیوستن یا آگلومره شدن ذرات گرافن و ZrC و توزیع و پراکندگی نامناسب آنها در زمینه ZrB_2 باشد.

شکل (۹)، مسیر انتشار ترک همه نمونه های کامپوزیتی حاوی مقادیر متفاوت از ZrC را نشان می دهد. در این پژوهش از روش ماکرو ویکرز برای ایجاد ترک در ریزساختار و تحلیل مسیر پیشروی آن استفاده شده است. با توجه به شکل (۹-a)، تأثیر افزودن گرافن روی چقرمگی شکست را نشان می دهد که با توجه به گزارش های قبلی از ZrB_2 خالص [20] می تواند دید که نسبت به ZrB_2 که انتشار ترک در آن بصورت مسیر مستقیم و بدون فعالسازی مکانیزم های چقرمگی است در نمونه با ۵ درصد وزنی گرافن می توان دید که مکانیزم های چقرمگی از جمله انحراف ترک و شاخه شاخه شدن فعال شده است. در شکل (۹) تأثیر افزودن ۱۰ تا ۳۰ درصد حجمی ZrC را می توان مشاهده کرد. به وضوح روشن است که در این نمونه ها به ویژه

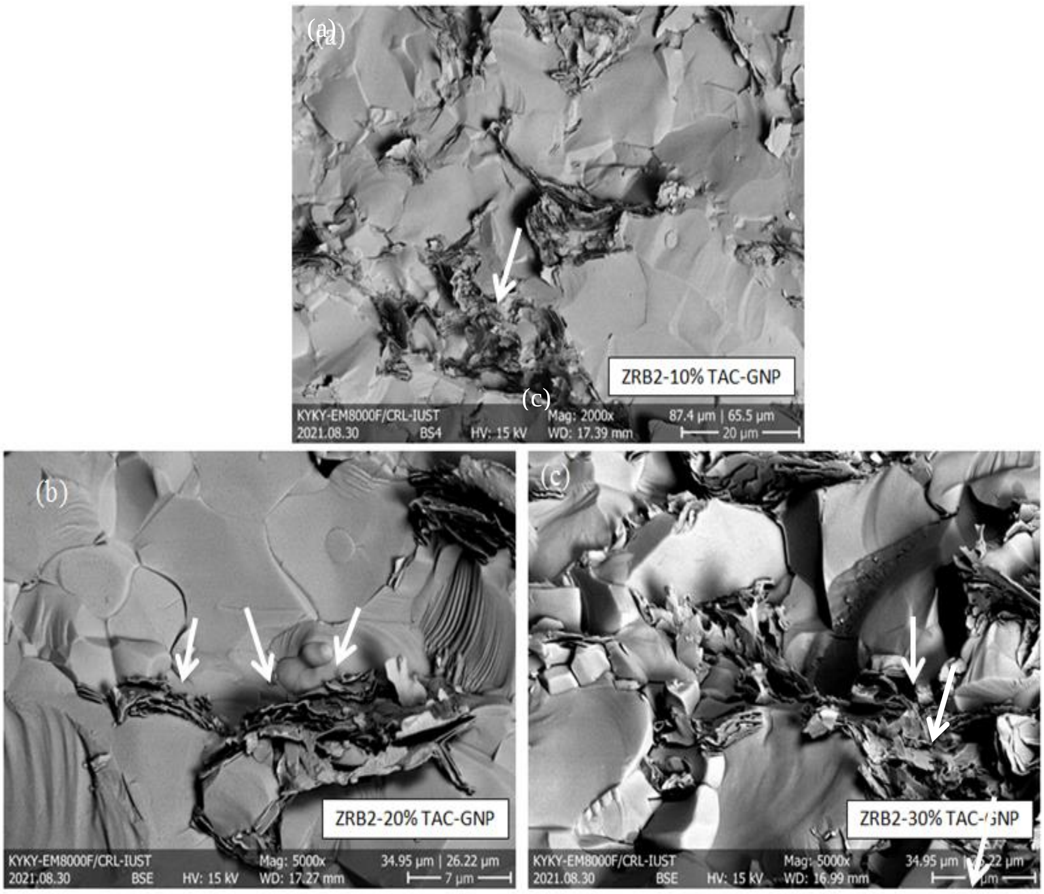
نمونه های حاوی ۱۰ و ۲۰ درصد ZrC، فعال شدن مکانیزم های چقرمگی (انحراف ترک و شاخه شاخه شدن) سبب افزایش چقرمگی شکست شده است که در نتیجه آنها با افزایش این مکانیزم ها انرژی ترک بیشتری مصرف شده و در نهایت چقرمگی شکست افزایش می یابد. به طور کلی می توان نتیجه گرفت که فاز ZrC در کنار گرافن توانسته بیشتر مکانیزم های چقرمگی را فعال کرده و چقرمگی شکست را افزایش دهد.

در شکل (۱۰) تصاویر FE-SEM سطوح شکست کامپوزیت های ZG10ZrC، ZG20ZrC و ZG30ZrC ارایه شده است. همانطور که از شکل (۱۰) مشاهده می شود در تمامی نمونه ها شکست عمدتا از نوع بین دانه ای می باشد. همچنین مشاهده می شود که ورقه های گرافن در مرز بین دانه ها قرار گرفته اند(با فلش مشخص شده).



شکل ۹ تصاویر FE-SEM (حالت BSE) از سطوح صیقل داده شده از کامپوزیت ها (مسیر ترک)

a) ZrB_2-G, b) ZrB_2–10 vol% ZrC- GNP, c) ZrB_2–20 vol% ZrC - GNP, and d) ZrB_2–30 vol% ZRC -GNP



شکل ۱۰ تصاویر FE-SEM (حالت BSE) از سطوح شکست کامپوزیت‌های ZrB_2-ZrC-GNP با مقادیر متفاوت از ZrC : a) 10 vol%, b) 20 vol%, and c) 30 vol%.

نتیجه‌گیری

این پژوهش، به منظور بررسی اثر افزودن ZrC بر ریزساختار، تراکم و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ZrB_2 تقویت شده با نانو ورقه های گرافن (GNP)، سه کامپوزیت از طریق تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای (SPS) در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷ دقیقه تحت فشار ۴۰ مگاپاسکال ساخته و رفتار تف جوشی، ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت حاصل نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور GNP به تنهایی و همراه با ZrC، چگالی نسبی را به شدت افزایش داد(تراکم کامل). حداکثر سختی، استحکام خمشی و چقرمگی شکست ۲۵/۵ گیگا پاسکال، ۵۹۷ مگاپاسکال و ۴/۹ $MPa\ m^{1/2}$. به ترتیب برای کامپوزیت ZrB_2-GNP تقویت شده با ۲۰ درصد حجمی ZrC به دست آمد.

واژه نامه

اسپارک پلاسما زینترینگ	Spark plasma sintering (SPS)
سرامیک‌های فوق دما بالا	Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs)
تف جوشی	Sintering
کامپوزیت‌های پایه دی بوراید زیرکونیوم	ZrB_2-SiC Composite based (ZS)
زیرکونیوم کاربابد	Zirconium carbide (ZrC)
سیلیکون کاربابد	Silicon carbide (SiC)
نانو صفحات گرافن	Graphene Nanotubes (GNP)
گرافیت	Graphite
افزودنی	Additive
هم‌افزایی	Synergic
چگالش	Densification
تخلخل باز	Open porosity
شناسایی فازها	Identify phases
ریزساختار	Microstructure
ظاهر شناسی	Morphology
پخت پذیری	ability Sinter
اکسیداسیون	Oxidation
ضریب خود نفوذ	Self-diffusion coefficient
سنتز درجا	In-situ synthesize
محلول جامد	Solid solution
خواص فیزیکی	Physical properties
خواص مکانیکی	Mechanical properties
انتشار	Propagation
کلوخه شدن	Agglomeration
تست خم کاری سه نقطه	Three-point bending test
استحکام خمشی	Flexural strength
سختی ویکرز	Vickers hardness
گوه فرو رونده	Indent
تست تیر بریدگی تک لبه	Single point notch beam test (SENB)
چقرمگی شکست	Fracture toughness
انحراف ترک	Crack deflection
انشعاب ترک	Crack branching
طراحی آزمایش‌ها	Design of experiment
زمان نگهداری	Dwell time
آسیاب گلوله‌ای	Ball mill
آنالیز عنصری	Mapping analysis (MAP)
میکروسکوپ الکترونی روبشی	Scanning electron microscope (SEM)
میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی	Field emission scanning electron microscope (FE-SEM)
آنالیز پراش اشعه پرتو ایکس	X-ray diffraction analysis (XRD)
طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس	Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDS)

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] Z. Balak, M. Zakeri, M. R. Rahimipoor, E. Salahi, M. Azizieh, and H. Kafashan, "Investigation of Effective

Parameters on Densification of ZrB_2-SiC Based Composites Using Taguchi Method," *Advanced Ceramics Progress*, vol. 2, pp. 7-15, 2016. https://doi.org/10.30501/acp.2016.90835

[2] Z. Balak, and M. Zakeri, "Effect of HfB2 on microstructure and mechanical properties of ZrB2–SiC-based composites," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 54, pp. 127–137, 2016. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.07.011

[3] Z. Balak, and M. Zakeri, "Application of Taguchi L_{32} orthogonal design to optimize flexural strength of ZrB_2-based composites prepared by spark plasma sintering," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 55, pp. 58–67, 2016. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.11.009

[4] X. Zhang, Z. Wang, X. Sun, W. Han, and Ch. Hong, "Changqing Hong, Effect of graphite flake on the mechanical properties of hot pressed ZrB2–SiC ceramics," *Materials Letters*, vol. 62, pp. 4360–4362, 2008. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.07.027

[5] S. Tang, J. Deng, S. Wang, W. Liu, and K. Yang, "Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites," Materials Science and Engineering A, vol. 465, no. 1-2, pp. 1-7, 2007. https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.040

[6] Y. L. Zhang, Y. M. Zhang, J. C. Han, Y. Y. Han, and W. Yao, "Fabrication of toughened Cf/SiC whisker composites and their mechanical properties," Materials Letters, vol. 62, no. 17–18, pp 2810-2813, 2008. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.090

[7] Ch. Wei, Zh. Zhang, X. Ma, L. Liu, Y. Wu, D. Li, P. Wang, and X. Duan, "Mechanical and ablation properties of laminated ZrB2-SiC ceramics with Si3N4 whisker interface," Corrosion Science, vol. 197, pp. 110051, 2022. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.110051

[8] F. Yang, X. Zhang, J. Han, and Sh. Du, "Characterization of hot-pressed short carbon fiber reinforced ZrB2–SiC ultra-high temperature ceramic composites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 472, no. 1–2, pp. 395-399, 2009. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.092

[9] M. Mashhadi, H. Khaksari, and S. Safi, "Pressureless sintering behavior and mechanical properties of ZrB2–SiC composites, effect of SiC content and particle size," Journal of Materials Research and Technology, vol. 4, no. 4, pp. 416-422, 2015. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.02.004

[10] R. Tu, B. Xiao, S. Zhang, Zh. Deng, Q. Li, M. Yang, T. Goto, L. Zhang, and H. Ohmori, "Mechanical, electrical and thermal properties of ZrC-ZrB2-SiC ternary eutectic composites prepared by arc melting," Journal of the European Ceramic Society, vol. 38, no .11, pp. 3759-3766, 2018.https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.028

[11] D. Sciti, S. Guicciardi, and M. Nygren, "Spark plasma sintering and mechanical behaviour of ZrC-based composites," Scripta Materialia, vol. 59, no. 6, pp. 638-641, 2008. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.05.026

[12] Zh. Liyou, J. Dechang, D. Xiaoming, Y. Zhihua, and Z. Yu, "Low temperature sintering of ZrC–SiC composite," Journal of Alloys and Compounds, vol. 509, no. 41, pp. 9816-9820, 2011. http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.041

[13] M. Shahriari Asl, and Z. Balak, "Sinterability and flexural strength of monolithic ZrB2: Role of nano-carbon black and SiC," *Carbon Letters*, vol. 33, pp. 1689–1697, 2023. https://doi.org/10.1007/s42823-023-00523-1

[14] Zh. Huang, and L. Wu, "Phase Equilibria Diagrams of High Temperature Non-Oxide Ceramics," *Springer*, pp. 117,

2018. https://doi.org/10.1007/978-981-13-0463-7

[15] M. Shahriari Asl, and Z. Balak., "Fabrication and Characterization of ZrB2 Ceramic in Presence of Graphite Platelet and SiC, *Silicon*, vol. 15, pp. 6911–6919, 2023. https://doi.org/10.1007/s12633-023-02553-w

[16] V. Savari, Z. Balak, and V. Shahedifar, "Combined and alone addition effect of nano carbon black and SiC on the densification and fracture toughness of SPS-sintered ZrB2," *Diamond & Related Materials,* vol. 128, pp. 109244, 2022. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109244

[17] G. B. Yadhukulakrishnan, S. Karumuri, A. Rahman, R. P. Singh, A. Kaan Kalkan, and S. P. Singh, "Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites," Ceramics International, vol. 39, no. 6, pp. 6637–6646, 2013. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.101

[18] A. Rezapour, and Z. Balak, "Fracture toughness and hardness investigation in ZrB2–SiC–ZrC composite," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 241, pp. 122284, 2020. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122284

[19] Z. Balak, M. Shahedi Asl, M. Azizieh, H. Kafashan, and R. Hayati, "Effect of different additives and open porosity on fracture toughness of ZrB2–SiC-based composites prepared by SPS," *Ceramics International*, vol. 43, no. 2, pp. 2209-2220, 2017. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.005

[20] I. Farahbakhsh, Z. Ahmadi, and M. Shahedi Asl, "Densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed ZrB2–SiC ceramic doped with nano-sized carbon black," *Ceramics International*, vol. 43, no. 11, pp. 8411–8417, 2017. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.188